

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-194791

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08K 5/00
C08L 79/06
C08L 79/08
G03F 7/037
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-148562

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT
MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 19.05.2000

(72)Inventor : SASAKI MAMORU
ANZAI TAKANORI
FUJIEDA NAGATOSHI

(30)Priority

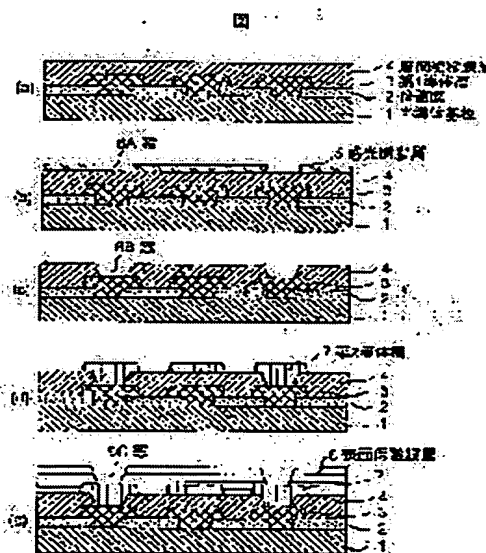
Priority number : 11309020 Priority date : 29.10.1999 Priority country : JP

(54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING PATTERN AND ELECTRONIC PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photosensitive resin composition having high exposure sensitivity even in a large film thickness, ensuring a good pattern shape and excellent in heat resistance, a method for producing a pattern and electronic parts having high reliability.

SOLUTION: The positive type photosensitive resin composition contains (A) a polyimide precursor or a polyoxazole precursor, (B) a compound which generates an acid under light and (C) a compound having an acid decomposable group and having solubility to an aqueous alkali solution increased by an acid catalyzed reaction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3755382

[Date of registration] 06.01.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-194791

(P2001-194791A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/06		C 0 8 L 79/06	
79/08		79/08	A
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-148562 (P2000-148562)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(31) 優先権主張番号 特願平11-309020

(32) 優先日 平成11年10月29日 (1999.10.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式
会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72) 発明者 佐々木 守

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュボンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内

(74) 代理人 100074631

弁理士 高田 幸彦 (外1名)

最終頁に続く

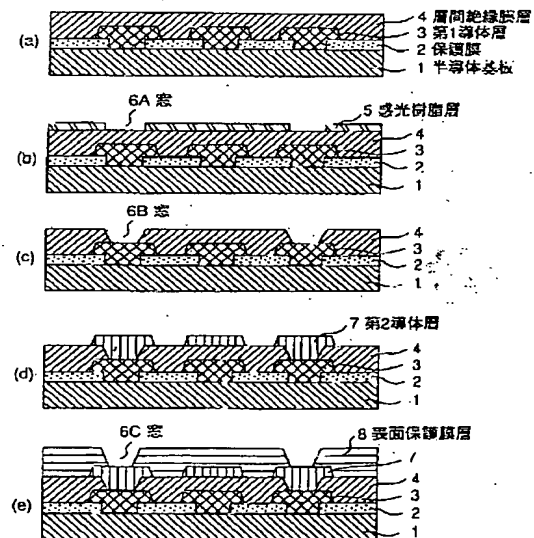
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物、パターンの製造法及び電子部品

(57) 【要約】

【課題】本発明は、厚い膜厚でも露光感度が高く、パターンの形状も良好な、耐熱性に優れたポジ型感光性樹脂組成物、パターンの製造法及び信頼性の高い電子部品を提供する。

【解決手段】(A) ポリイミド前駆体又はポリオキサゾール前駆体、(B) 光により酸を発生する化合物、及び、(C) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基を有する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物、パターンの製造法及び電子部品。

図 1



(2) 001-194791 (P2001-194791A)

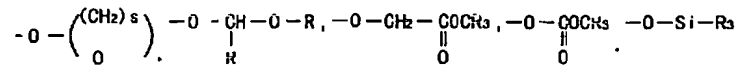
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリイミド前駆体又はポリオキサゾール前駆体、(B) 光により酸を発生する化合物、及び、(C) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基を有する化合物を含有してな

るポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】(C) 成分が、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基として、

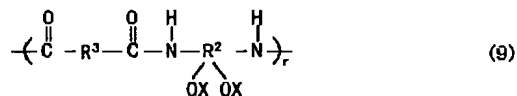
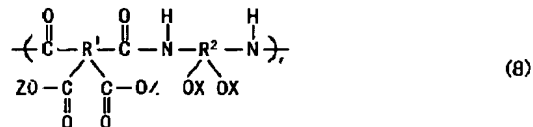
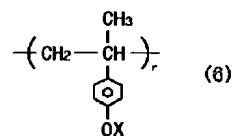
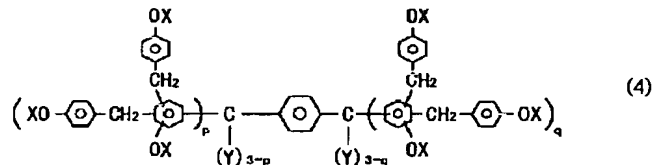
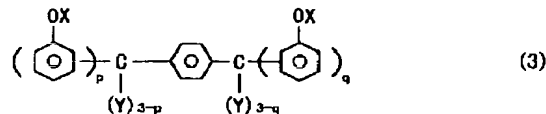
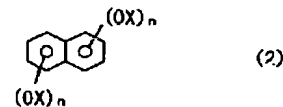
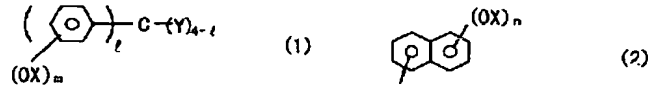
【化1】



(但し、sは3～7の整数を示し、個々のRは独立に炭素数1～3のアルキル基を示す)から選ばれる基を有するものである請求項1のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】(C) 成分が、下記一般式(1)～(9)

【化2】

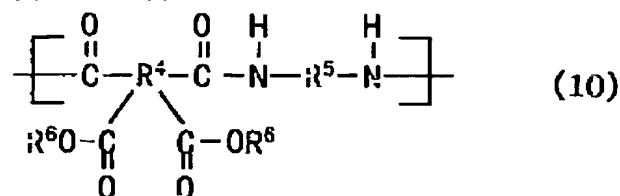


(一般式(1)～(9)中、個々のXは独立に水素原子又は酸分解性基であり、かつ、各一般式において少なくとも1つのXは酸分解性基であり、個々のYは独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、R¹は4価の有機基であり、R²は芳香環を有する4価の有機基であり、Zは1価の有機基であり、l、m及びnは1～

3の整数であり、p及びqは1又は2であり、rは正の整数である)で示される構造を有する化合物である請求項1又は2記載のポジ型感光性樹脂組成物。

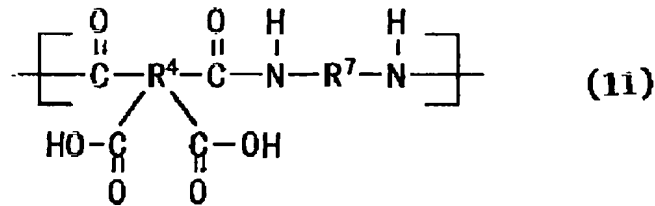
【請求項4】(A) 成分が、一般式(10)

【化3】



!(3) 001-194791 (P2001-194791A)

(式中、 R^4 は4価の有機基を示し、 R^5 はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、個々の R^6 は各々独立に1価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルであ



(式中、 R^4 は4価の有機基を示し、 R^7 は2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸である請求項1、2又は3記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】一般式(10)又は一般式(11)の R^4 が、1個の芳香環を含む基又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2, 2-プロピレン結合、スルホン結合、メチレン結合及びカルボニル結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つ4価の有機

る請求項1、2又は3記載のポジ型感光性樹脂組成物。

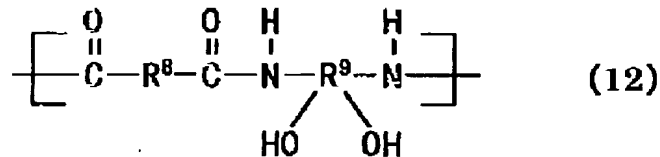
【請求項5】(A)成分が、一般式(11)

【化4】

基であり、 R^5 又は R^7 が、1個の芳香環を含む基又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2, 2-プロピレン結合、メチレン結合及びスルホン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を有する2価の有機基である請求項4又は5のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項7】(A)成分が、一般式(12)

【化5】



(式中、 R^8 は2価の有機基を示し、 R^9 は芳香環を含む4価の有機基である)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体である請求項1、2又は3記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、加熱する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法。

【請求項9】請求項8記載の製造法により得られるパターンの層を有してなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリイミド系耐熱性高分子となるポジ型感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法並びに電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性、機械特性に優れ、また、膜形成が容易、表面を平坦化できる等の利点から、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜として広く使用されている。ポリイミドを表面保護膜、層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主に

ポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、工程にはホトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

【0003】感光性ポリイミド組成物に関しては、a. エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物(特公昭52-30207号公報)、b. ポリアミド酸に化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物(特公平3-36861号公報)が知られている。感光性ポリイミド前駆体組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、現像を行い、パターンを形成する。

【0004】しかし、前記a及びbは、現像液に有機溶剤を用いる必要がある。現像液の使用量は感光性ポリイミド前駆体組成物の使用量の数倍になるために、廃現像液の処理の際に環境へ大きい負荷を与えるという問題がある。このため、特に近年環境への配慮から、廃現像液の処理の容易な水性現像液で現像可能な感光性ポリイミド組成物が望まれている。また、a及びbはネガ型であるため、ポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミド前駆体に切り替える

(4) 001-194791 (P2001-194791A)

場合には、露光工程で用いるマスクの変更が必要になるという問題がある。

【0005】ポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物に関しては、c. o-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体（特開昭60-37550号公報）、d. カルボキシル基を含むポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物（特開平4-168441号公報）、e. 水酸基を含むポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物（特開平3-11546号公報）等が知られている。しかしながら、表面保護膜又は層間絶縁膜として用いるために、高い膜厚を形成しようとする、露光感度が低くなるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を克服し、厚い膜厚でも露光感度が高く、パターンの形状も良好な、耐熱性に優れるポジ型感光性樹脂組成物を

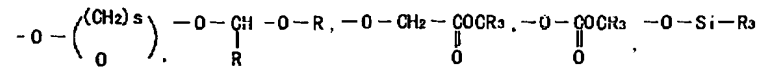
提供するものである。また本発明は、解像度が高く、厚い膜厚でも良好な形状のレリーフパターンが得られるパターンの製造法を提供するものである。また本発明は、厚い膜厚でも良好な形状のパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)ポリイミド前駆体又はポリオキサゾール前駆体、(B)光により酸を発生する化合物、及び、(C)酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基を有する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0008】また本発明は、前記(C)成分が、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基として、

【化6】

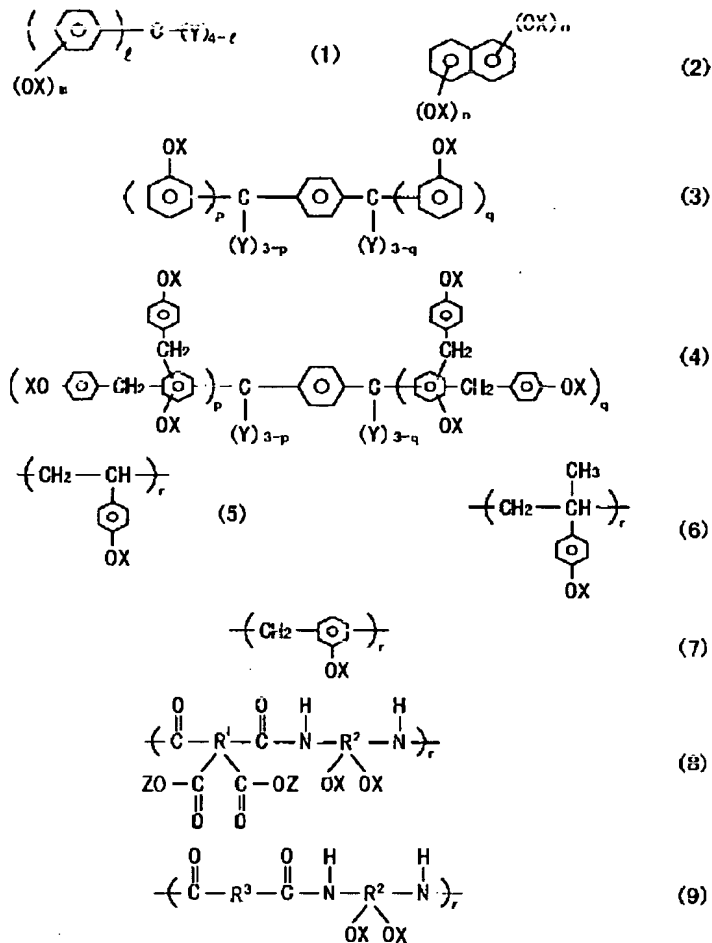


（但し、sは3～7の整数を示し、個々のRは独立に炭素数1～3のアルキル基を示す）から選ばれる基を有するものであるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0009】また本発明は、前記(C)成分が、下記一般式(1)～(9)

【化7】

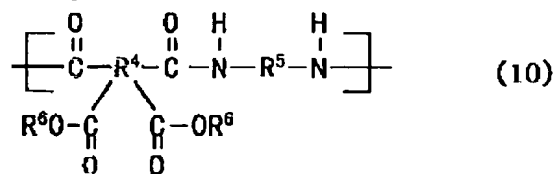
(5) 001-194791 (P2001-194791A)



(一般式(1)～(9)中、個々のXは独立に水素原子又は酸分解性基であり、かつ、各一般式において少なくとも1つのXは酸分解性基であり、個々のYは独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、R¹は4価の有機基であり、R²は芳香環を有する4価の有機基であり、Zは1価の有機基であり、l、m及びnは1～3の整数であり、p及びqは1又は2であり、rは正の整数である)で示される構造を有する化合物であるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0010】また本発明は、前記(A)成分が、一般式(10)

【化8】

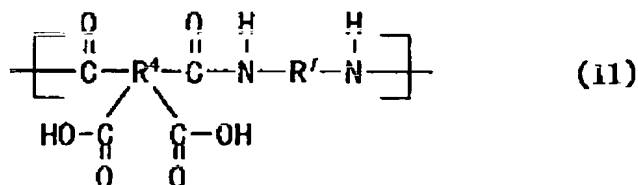


(式中、R⁴は4価の有機基を示し、R⁵はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、個々のR⁶は各々独立に1価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリアミド酸エステルであるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また本発明は、前記(A)成分が、一般式(11)

【化9】

(6) 001-194791 (P2001-194791A)



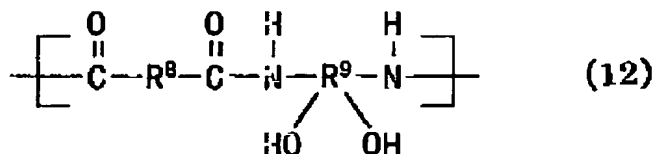
(式中、 R^4 は4価の有機基を示し、 R^7 は2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸であるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0012】また本発明は、前記一般式(10)又は前記一般式(11)の R^4 が、1個の芳香環を含む基又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2, 2-プロピレン結合、スルホン結合、メチレン結合及びカルボニル結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つ4価の有機基であり、 R^5 又は R^7 が、1

個の芳香環を含む基又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2, 2-プロピレン結合、メチレン結合及びスルホン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を有する2価の有機基であるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0013】また本発明は、前記(A)成分が、一般式(12)

【化10】



(式中、 R^8 は2価の有機基を示し、 R^9 は芳香環を含む4価の有機基である)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体であるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0014】また本発明は、前記のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、加熱する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法に関する。さらに本発明は、前記の製造法により得られるパターンの層を有してなる電子部品に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分は、ポリイミド前駆体又はポリオキサゾール前駆体であり、アルカリ水溶液に溶解しうるものであることが好ましい。露光部では、(B)成分の変化により発生した酸が、酸触媒反応により(C)成分中の酸分解性基を分解して変化させ、これにより露光部は、アルカリ水溶液に対する溶解性が上がる。この変化は露光及び露光後の加熱処理により生じ、未露光部と未露光部の溶解速度が異なることにより、レリーフパターンが形成できる。なお、ここでアルカリ水溶液とはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、金属水酸化物、アミン等が水に溶解された、アルカリ性を呈する水溶液である。

【0016】(A)成分であるポリイミド前駆体又はポリオキサゾール前駆体は、レリーフパターンの形成後に、硬化反応させることにより優れた耐熱性を有する樹脂膜となる。ポリイミド前駆体の種類としては、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸、ポリアミド酸アミドが

挙げられ、ポリオキサゾール前駆体としては、ポリベンゾオキサゾールとなりうるポリヒドロキシアミドが挙げられる。これらの中で、酸性基を有するポリイミド前駆体又はポリオキサゾール前駆体はパターン形成時の露光感度に優れるので好ましい。ここで前記酸性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシシル基が好ましいものとしてあげられる。

【0017】ポリイミド前駆体の中では、前記一般式(10)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルは、レリーフパターン形成時の露光感度が高く、かつ良好な現像性を有するので好ましい。一般式(10)における R^4 は、一般に、テトラカルボン酸のカルボキシシル基を除いた残基であり、芳香環を含む基であることが好ましく、炭素原子数として6～40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 R^4 の4個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。

【0018】前記芳香環を含む基としては、1個の芳香環自体又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、メチレン結合、エチレン結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2, 2-プロピレン結合、スルホン結合、スルホキシド結合、チオエーテル結合及びカルボニル結合を介して結合した化学構造を有する4価の有機基が加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から好ましい。

【0019】一般式(10)において R^5 で示されるフ

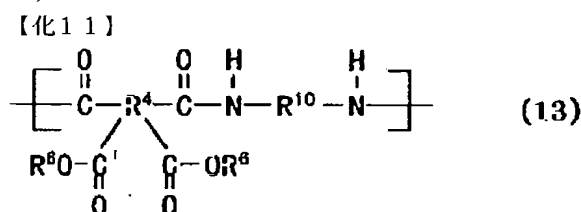
(7) 001-194791 (P2001-194791A)

フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する2価の有機基とは、テトラカルボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成しうる、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であることが好ましく、芳香環を含む基であることが好ましく、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を除いた炭素原子数として6～40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが上げられる。R⁵の2個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。またフェノール性水酸基又はカルボキシル基は、R⁵に1～8個存在することが好ましい。

【0020】R⁵で示される芳香環を含む基としては、1個の芳香環自体又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、メチレン結合、エチレン結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2, 2-プロピレン結合、スルホン結合、スルホキンド結合、チオエーテル結合及びカルボニル結合を介して結合した化学構造を持ち、かつフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を少なくとも1個有する2価の有機基が加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から好ましい。

【0021】一般式(10)において、R⁶で示される1価の有機基としては炭素原子数1～20の炭化水素基が好ましく、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数1～8のアルキル基がより好ましい。一般式(10)においてR⁶は2つあるが、これらは同一であっても異なってもよい。

【0022】前記一般式(10)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルは、さらに一般式(13)



(式中、R⁴は4価の有機基を示し、R¹⁰はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有しない2価の有機基を示し、個々のR⁶は独立に1価の有機基を示す)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

【0023】一般式(13)においてR⁴で示される4価の有機基及びR⁶で示される1価の有機基は、前記一般式(10)と同様である。R¹⁰で示されるフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有しない2価の有機基とは、テトラカルボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成しうる、ジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であることが好ましく、芳香環を含む基であ

ることが好ましく、炭素原子数として6～40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが上げられる。R¹⁰の2個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。

【0024】R¹⁰で示される芳香環を含む基としては、1個の芳香環自体又は2～3個の芳香環が単結合、エーテル結合、メチレン結合、エチレン結合、2, 2-プロピレン結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、スルホン結合、スルホキンド結合、チオエーテル結合及びカルボニル結合を介して結合した化学構造を有する2価の有機基が加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から好ましい。

【0025】また、一般式(10)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルにおいて、一般式(13)で表される繰り返し単位を有する場合、一般式(10)と一般式(13)の繰り返し単位の比は、前者の数をm、後者の数をnとしたときのm/(m+n)で1.0～0.2であることが好ましい。この数値が0.2未満であると塗布乾燥して形成される膜の露光部のアルカリ水溶液への溶解性が劣る傾向にある。また、このポリアミド酸エステルにおいて前記一般式(10)と一般式(13)の繰り返し単位の合計数は、ポリアミド酸エステルの総数に対して、50～100%が好ましく、80～100%がより好ましく、90～100%が特に好ましい。なお、ここでいう繰り返し単位とは、酸残基1つとアミン残基1つより構成される単位を1つとする。

【0026】前記一般式(10)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルは、例えば、テトラカルボン酸ジエステルジハライド(クロリド、ブロミド等)とカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミンと、さらに必要に応じてカルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物とを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロゲン酸剤の存在下に、有機溶剤中で行うのが好ましい。

【0027】前記テトラカルボン酸ジエステルジハライドとしてはテトラカルボン酸ジエステルジクロリドが好ましい。テトラカルボン酸ジエステルジクロリドはテトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物を反応させて得られるテトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルを反応させて得ることができる。前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3',

(8) 001-194791 (P2001-194791A)

4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物などのテトラカルボン酸二無水物などの芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましいものとして挙げられる。これらの酸二無水物を単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0028】前記ポリアミド酸エステルにおいて、その側鎖のエステル部位になる原料としてはアルコール化合物が用いられる。前記アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールなどを挙げることができ、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0029】さらに、前記ポリアミド酸エステルの原料として、ジアミンが用いられる。カルボキシ基又はフェノール性水酸基を有するジアミンとしては、例えば、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メチレン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジカルボキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 6-ジアミノレゾルシノール、4, 5-ジアミノレゾルシノール、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタンなどを挙げることができる。これらのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシ基を少なくとも1個有するジアミン化合物を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0030】また、カルボキシ基及びフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニルなどを挙げることができる。これらのジアミン化合物を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】前記一般式(10)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルを合成する方法は公知であり、前記テトラカルボン酸ジエステル化合物を合成する方法は、例えば前記テトラカルボン酸二無水物と前記アルコール化合物を塩基の存在下混合し、反応させることにより得られる。カルボン酸二無水物とアルコール化合物の好ましい割合(モル比)は、前者/後者で1/2~1/20の範囲とされ、より好ましい割合は1/2~1/5の範囲とされる。また、テトラカルボン酸二無水物と塩基の割合(モル比)は、前者/後者で1/0.001~1/3の範囲とされ、より好ましい割合は1/0.005~1/1の範囲とされる。好ましい反応温度は10~130℃、好ましい反応時間は3~48時間とされる。テトラカルボン酸ジエステルジクロリドを合成する方法は、公知であり、例えば、前記テトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルを反応させて得られる。テトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルの好ましい割合(モル比)は、前者/後者で1/1.1~1/2.5の範囲とされ、より好ましい割合は1/1.5~1/2.2の範囲とされる。好ましい反応温度は0~100℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0032】前記ポリアミド酸エステルは、例えば、前記ジアミン化合物とピリジンなどの脱塩酸触媒を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したテトラカルボン酸ジエステルジクロリドを滴下して反応させた後、水などの貧溶剤に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。反応に使用される有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0033】前記ジアミン化合物の総量とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドの好ましい割合(モル比)は、前者/後者で0.6/1~1/0.6の範囲とされる。好ましい反応温度は-30~40℃、好ましい反応時間は5分間~10時間とされる。脱塩酸触媒とテトラカルボン酸ジクロリドの好ましい割合(モル比)は、前

!(9) 001-194791 (P2001-194791A)

者/後者で1.9/1.0~2.0/0.95の範囲とされる。

【0034】次に、用いる(A)成分が、前記一般式(11)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸の場合について説明する。前記一般式(11)で示されるポリアミド酸を合成する方法は公知であり、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と前記カルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物を、極性溶媒中反応させることにより得られる。用いる(A)成分が、ポリアミド酸である場合は、テトラカルボン酸の残基にカルボキシル基が存在するので、ジアミンとして、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物を用いなくともよい。好ましい反応温度は0~100℃、好ましい反応時間は3~48時間とされる。また、ポリアミド酸の分子量を制御することを目的に一官能性の酸無水物又はアミンを添加することもできる。

【0035】次に、用いる(A)成分が、前記一般式(12)で示される繰り返し単位を有するポリオキサゾール前駆体の場合について説明する。一般式(12)において、R8は1個の芳香環を含む基又は2~3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2,2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2,2-プロピレン結合、スルホン結合、メチレン結合及びカルボニル結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つ2価の有機基であることが好ましく、R9として1個の芳香環を含む基又は2~3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2,2-ヘキサフルオロプロピレン結合、2,2-プロピレン結合、メチレン結合及びスルホン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を有する4価の有機基であることが好ましい。

【0036】ポリオキサゾール前駆体としては、一般にジカルボン酸とジヒドロキシジアミンを原料として得られるものが挙げられる。前記ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,

4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらの中で耐熱性の点で芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

【0037】前記ジヒドロキシジアミンとしては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,6-ジアミノレゾルシノール、4,5-ジアミノレゾルシノール、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン等の芳香族系ジアミンが好ましいものとして挙げられる。芳香族系ジアミンを使用することにより、耐熱性の良好な、ポリベンゾオキサゾール前駆体とされる。

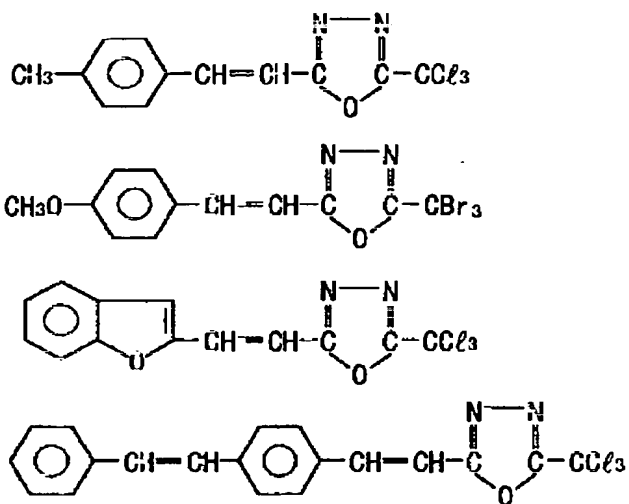
【0038】本発明において、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体は、例えば、ジカルボン酸ジハライド(クロライド、ブロマイド)と、ジヒドロキシジアミンとを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロゲン酸触媒の存在化に、有機溶媒中で行うことが好ましい。ジカルボン酸ジクロリドは、ジカルボン酸と塩化チオニルを反応させて得ることができる。

【0039】本発明において、(A)成分の分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、5,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。

【0040】本発明に使用される(B)成分である光により酸を発生する化合物は、露光により酸を発生させ、(C)成分の分解反応を誘起することにより、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。(B)成分としては、例えば、

【化12】

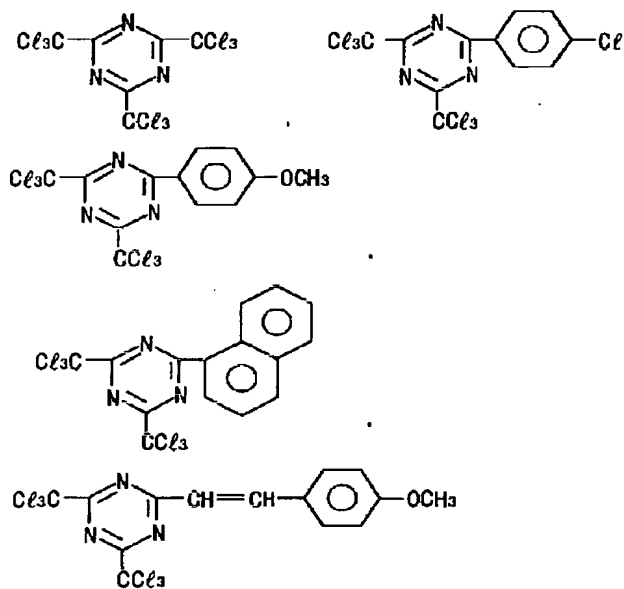
(0) 0 1 - 1 9 4 7 9 1 (P 2 0 0 1 - 1 9 4 7 9 1 A)



等のトリハロメチル基で置換されたオキサジアゾール誘
導体、

【 0 0 4 1 】

【 化 1 3 】

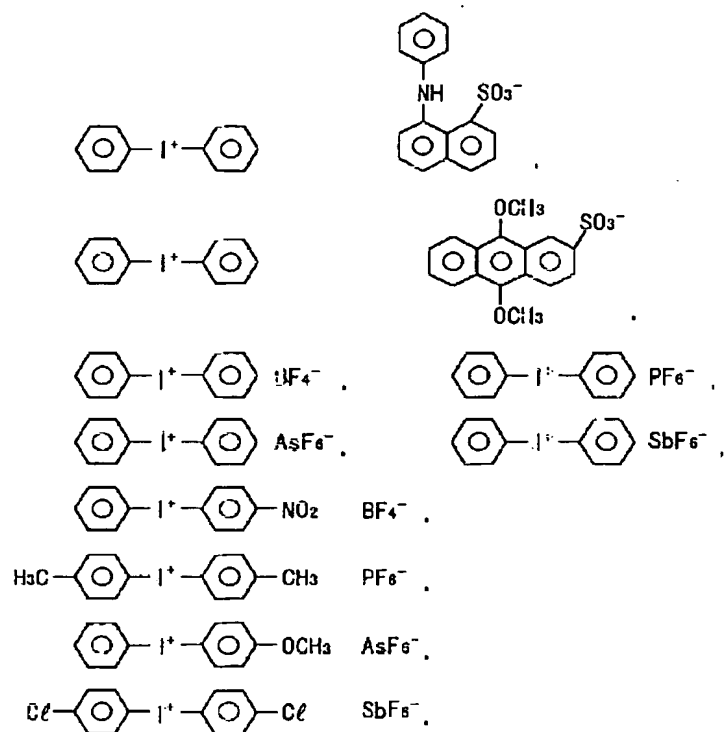


等のトリハロメチル基で置換された s - トリアジン誘導
体、

【 0 0 4 2 】

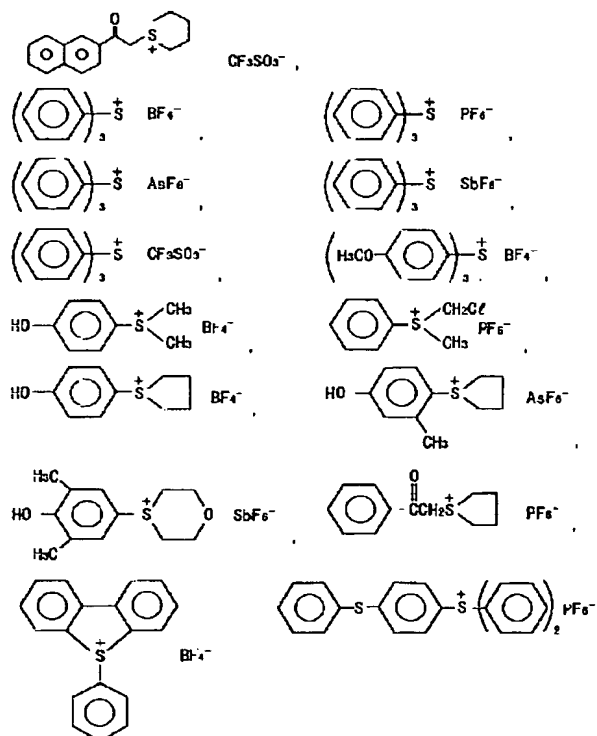
【 化 1 4 】

(1) 0 1 - 1 9 4 7 9 1 (P 2 0 0 1 - 1 9 4 7 9 1 A)



等のヨードニウム塩、

【化15】

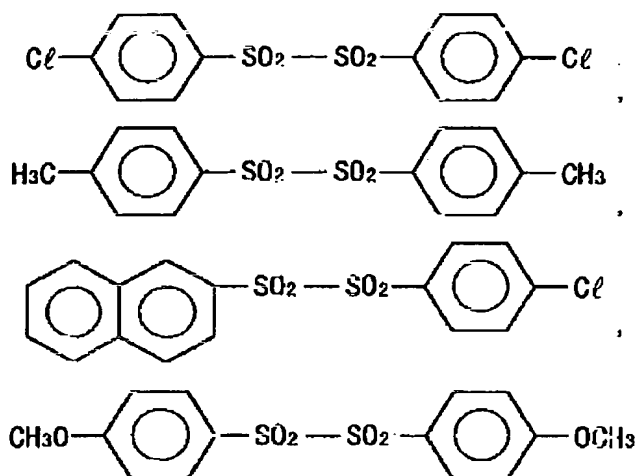


等のスルフォニウム塩、

【化16】

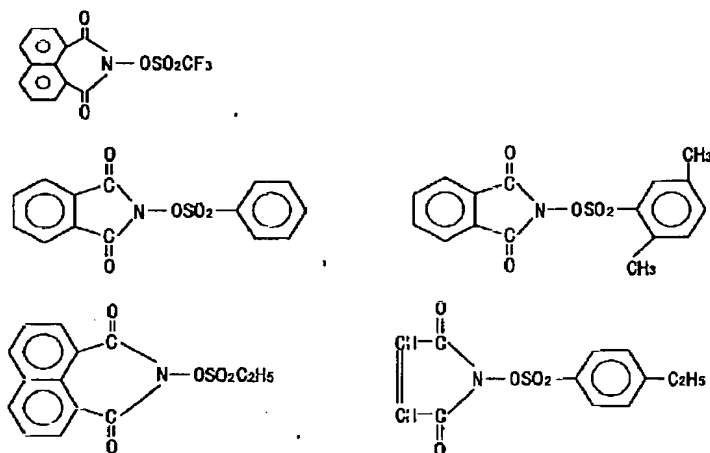
【0043】

(2) 01-194791 (P2001-194791A)



等のジスルホン誘導体、
【0044】

【化17】



等のイミドスルフォネート誘導体、 α -キノンジアジド誘導体等が挙げられる。

【0045】 α -キノンジアジド化合物は、例えば、 α -キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸性触媒の存在下で縮合反応させることで得られる。 α -キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリドが使用できる。

【0046】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒド

ロキシフェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシー-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。

【0047】前記アミノ化合物としては、例えば、 p -フェニレンジアミン、 m -フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、 α -アミノフェノール、 m -アミノフェノール、 p -アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェ

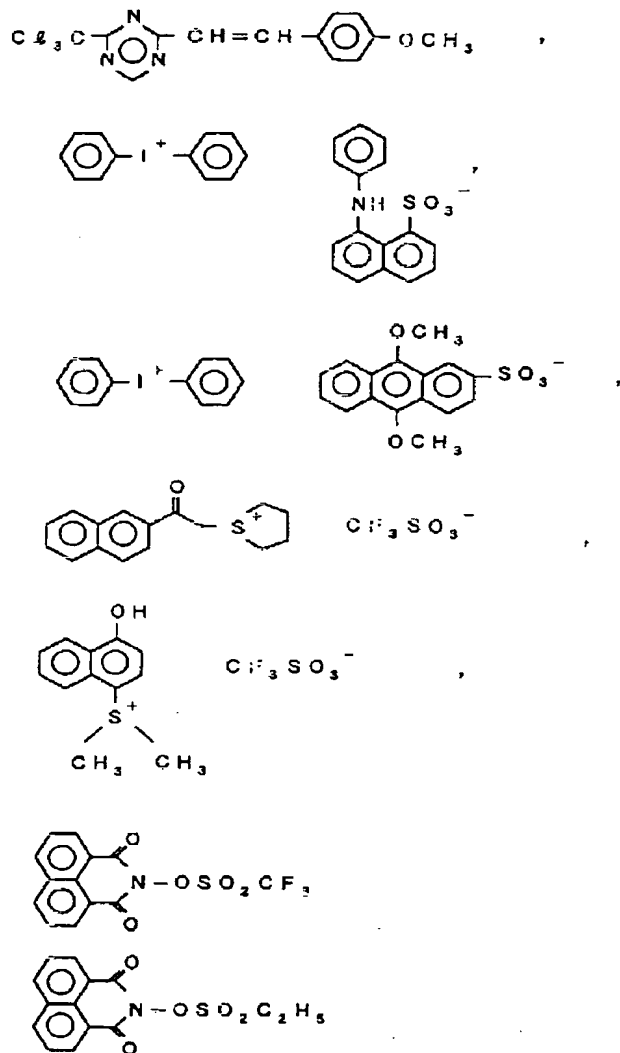
(3) 101-194791 (P 2001-194791A)

ニル)ヘキサフルオロプロパンなど挙げられる。

【0048】前記 α -キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物又はアミノ化合物は、 α -キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸触媒と α -キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1~1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0049】反応溶媒としては、例えばジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。

【0050】これらの(B)成分の中でも、
【化18】



等の化合物又は1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとフェノール性水酸基を有する化合物との縮合物は、露光光源として主流であるi線(365nm)に感応するため、i線ステッパなど、i線単色光を用いた露光装置にも対応でき、特に好ましい。(B)成分は現像後の膜厚及び感度の点から(A)成分100重量部に対して、好ましくは0.5~100重量部、より好ましくは1~20重量部用いられる。

【0051】本発明に使用される(C)成分である酸触

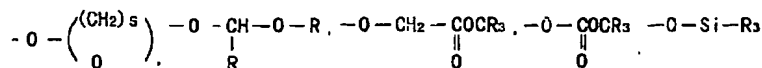
媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基を有する化合物とは、露光によって(B)成分より発生した酸を触媒として分解反応を起こし、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有する化合物である。上記(C)成分としては、例えば、ポリビニルフェノールなどのアルカリ可溶性樹脂、あるいはビスフェノール類、トリスフェノール類、トリスフェノールアルカン類、三核体のフェノール樹脂、テトラキスフェノール類等の水酸基をアセタール基、ケタ

(4) 01-194791 (P2001-194791A)

ール基等の酸分解性基で保護した重合体又は化合物が挙げられる。また、ポリアクリル酸もしくはスチレンとアクリル酸との共重合体等のカルボキシル基含有アクリル系又はスチレン-アクリル系重合体の一部又は全部のカ

ルボキシル基を酸分解性基で保護した化合物が挙げられる。上記(C)成分としては、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する酸分解性基として、

【化19】

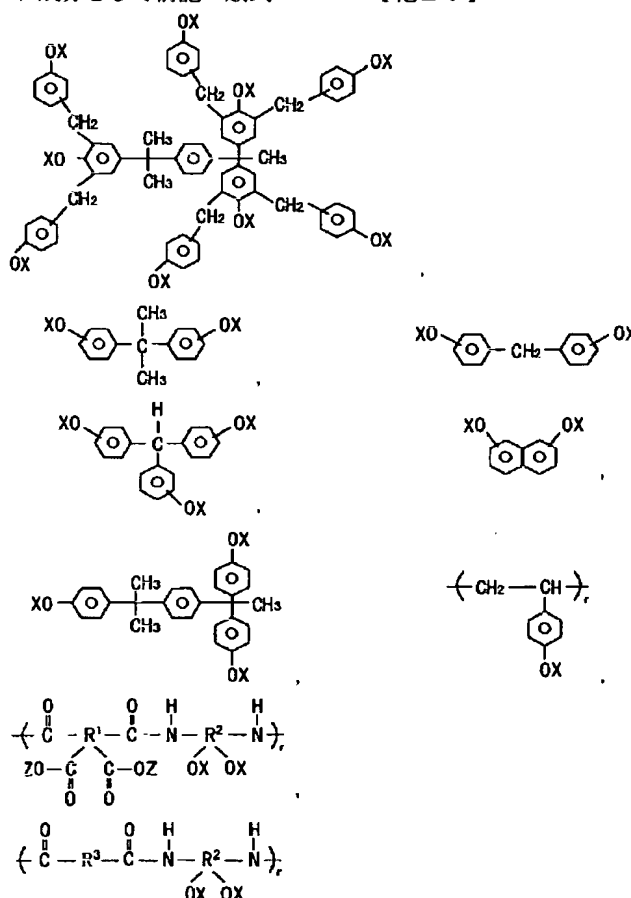


(但し、sは3～7の整数を示し、個々のRは独立に炭素数1～3のアルキル基を示す)から選ばれる、フェノール性水酸基を有する化合物の水酸基を酸分解性基で保護した化合物が好ましい。

【0052】なかでも、(C)成分として前記一般式

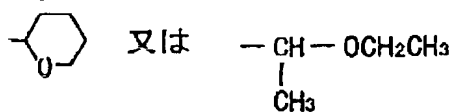
(1)～(9)で示される構造を有する化合物が好ましいものとして挙げられる。なお、rでくくられた構造は、高分子化合物の繰返し単位を示す。これらのなかでも

【化20】



(上記式中、個々のXは独立に水素原子又は

【化21】



で示される酸分解性基であり、かつ、各式において少なくとも1つのXは酸分解性基であり、R¹は4価の有機

基であり、R²は芳香環を有する4価の有機基であり、Zは1価の有機基であり、p及びqは1又は2であり、rは正の整数である)が好ましい。

【0053】(C)成分は現像後の膜厚及び感度の点から、(A)成分100重量部に対して、好ましくは2～100重量部、より好ましくは5～50重量部用いられる。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び必要に応じてその他の成分を溶剤に溶解して得ることができる。溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチル

(5) 01-194791 (P 2001-194791A)

ホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0054】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、硬化膜の基板との接着性を高めるために、有機シラン化合物、アルミキレート化合物などを含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、メチルフェニルシランジオール、エチルフェニルシランジオール、n-プロピルフェニルシランジオール、イソプロピルフェニルシランジオール、n-ブチルフェニルシランジオール、イソブチルフェニルシランジオール、tert-ブチルフェニルシランジオール、ジフェニルシランジオール、エチルメチルフェニルシラノール、n-プロピルメチルフェニルシラノール、イソプロピルメチルフェニルシラノール、n-ブチルメチルフェニルシラノール、イソブチルメチルフェニルシラノール、tert-ブチルメチルフェニルシラノール、エチルn-プロピルフェニルシラノール、エチルイソプロピルフェニルシラノール、n-ブチルエチルフェニルシラノール、イソブチルエチルフェニルシラノール、tert-ブチルエチルフェニルシラノール、メチルジフェニルシラノール、エチルジフェニルシラノール、n-プロピルジフェニルシラノール、イソプロピルジフェニルシラノール、n-ブチルジフェニルシラノール、イソブチルジフェニルシラノール、tert-ブチルジフェニルシラノール、フェニルシラントリオール、1，4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(メチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(エチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(プロピルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(ブチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(ジメチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(ジエチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(ジプロピルヒドロキシシリル)ベンゼン、1，4-ビス(ジブチルヒドロキシシリル)ベンゼンなどが挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセトネートアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

【0055】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えばTiO₂、SiO₂等)、窒化ケイ素などの支持基板上に塗布し、乾燥することにより膜とすることができる。その後、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線

照射(露光)を行い、次いで必要に応じて加熱処理を行い、次いで露光部を現像液で除去することによりポジ型のレリーフパターンが得られる。

【0056】乾燥は通常オープン又はホットプレートを用いて行われる。乾燥条件は、ポジ型感光性樹脂組成物の成分により適宜決定されるが、ホットプレートを用いた場合、60～140℃で30秒間～10分間が好ましい。乾燥温度が低いと現像時に微細パターンの剥離が起こりやすい傾向にある。また、乾燥温度が高いと露光部の現像液に対する溶解速度が減少し感度が低下する傾向にある。

【0057】次いで、必要に応じて、光の照射部の(C)成分の分解反応を促進するために加熱処理が行われる。加熱条件はポジ型感光性樹脂組成物の成分により適宜決定されるが、ホットプレートを用いた場合、60～140℃で30秒間～10分間が好ましい。加熱温度が低いと酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される酸分解性基を有する化合物の分解が効率よく起こらず、感度が低下する傾向にある。加熱温度が高いと露光部の現像液に対する溶解速度が低下し、現像時間が長くなる傾向にある。

【0058】次いで、現像するが、現像液としては、アルカリ水溶液を用いることが好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等の5重量%以下の水溶液、好ましくは1.5～3.0重量%の水溶液などが用いられるが、より好ましい現像液は水酸化テトラメチルアンモニウムの1.5～3.0重量%の水溶液である。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合する。

【0059】次いで、得られたレリーフパターンに150～450℃の加熱処理をすることによりイミド環や他に環状基を持つ耐熱性重合体のパターンになる。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、特に8μm以上の耐熱性重合体の膜厚を形成するための樹脂組成物として好適である。このパターンは、半導体装置や多層配線板等の電子部品の層間絶縁膜又は表面保護膜とすることができる。本発明の電子部品は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

【0060】本発明の電子部品の一例として、半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上の第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスパインコート法等で層間絶縁膜

(株6)01-194791(P2001-194791A)

としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される(工程(a))。次に塩化ゴム系、フェノールノボラック系等の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜が露出するように窓6Aが設けられている(工程(b))。

【0061】前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化ガス等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bが開けられている。次いで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光性樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂5が完全に除去される(工程(c))。さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

【0062】次に表面保護膜8が形成される。この図の例では、この表面保護膜を前期感光性樹脂組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたレティクル上から光を照射した後、必要に応じて加熱処理を行いアルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱して耐熱性樹脂の膜とする。この耐熱性樹脂の膜は、導体層を外部からの応力、α線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1

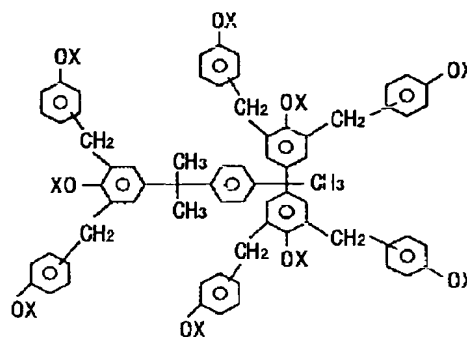
攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物24.82g、n-プロピルアルコール9.62g、トリエチルアミン0.40g、N-メチルピロリドン103.30gを仕込み、室温で24時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-プロピルエステルを得た。次いで、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル18.08gを滴下し、1時間反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-プロピルエステルジクロリドの溶液(α)を得た。


【0064】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン105.48gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン26.37gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン24.65gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3,

3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-プロピルエステルジクロリドの溶液(α)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して、重量平均分子量27,300のポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマIとする)。

【0065】ポリマI 10.00g、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフタリイミド0.5g、次式のテトラヒドロピラニル基を酸分解性基に持つポリヒドロキシ化合物(α, α, α'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンへの4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ付加体(4-ヒドロキシベンジル基の4-ヒドロキシフェニル基に付加する位置は、2及び6位)(テトラヒドロピラニル基の置換率0.78)2.00g

【化22】



(Xは水素原子又は )

をN-メチルピロリドン14.39gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロン(登録商標)フィルタを用いて加圧ろ過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0066】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で2分間加熱乾燥を行い、15.7μmの塗膜を得た。この塗膜にi線縮小投影露光装置(キャノン(株)製PFA3000iw)を用い、レティクルを介し、100~1100mJ/cm²の露光をした。次いでホットプレート上で120℃で2分間加熱を行い、次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察より適正露光量は500mJ/cm²と判断された。現像後の膜厚は11.0μmであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のパターンが得られた。

【0067】実施例2

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中

(図7) 01-194791 (P2001-194791A)

に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物24.82g、n-ブチルアルコール11.86g、トリエチルアミン0.40g、N-メチルピロリドン110.03gを仕込み、室温で24時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル17.61gを滴下し、1時間反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(β)を得た。

【0068】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン74.40gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン18.60gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン23.41gを添加し、温度を0〜5℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(β)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して重量平均分子量24,800のポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマIIとする)。

【0069】ポリマII 10.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させた化合物0.50g、テトラヒドロピラニル基を酸分解性基に持つポリヒドロキシ化合物(α, α'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンへの4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ付加体(4-ヒドロキシベンジル基の4-ヒドロキシフェニル基に付加する位置は、2及び6位)(テトラヒドロピラニル基の置換率0.78)2.00g、1, 4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン0.30gをN-メチルピロリドン14.39gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0070】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で2分間加熱乾燥を行い、15.3μmの塗膜を得た。この塗膜にi線縮小投影露光装置(キャノン(株)製PFA3000iw)を用い、レティクルを介し、100〜1100mJ/cm²の露光をした。次いでホットプレート上で110℃で2分間加熱を行い、次いで2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし160秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察より適正露光量は400mJ/cm²と判断された。現像後の膜厚は9.46μmであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し

かたより、良好なポリイミド膜のパターンが得られた。

【0071】実施例3

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物24.82g、s-ブチルアルコール11.86g、トリエチルアミン0.40g、N-メチルピロリドン110.03gを仕込み、60℃で24時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジs-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル18.08gを滴下し、1時間反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジs-ブチルエステルジクロリドの溶液(γ)を得た。

【0072】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン47.97gを仕込み、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル4.33g、3, 5-ジアミノ安息香酸7.67gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン24.05gを添加し、温度を0〜5℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジs-ブチルエステルジクロリドの溶液(γ)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して重量平均分子量25,100のポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマIIIとする)。

【0073】ポリマIII 10.00g、ジフェニルヨードニウム 8-アニリノナフタレン-1-スルホナート0.50g、テトラヒドロピラニル基を酸分解性基に持つポリヒドロキシ化合物(α, α'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンへの4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ付加体(4-ヒドロキシベンジル基の4-ヒドロキシフェニル基に付加する位置は、2及び6位)(テトラヒドロピラニル基の置換率0.78)2.00gをN-メチルピロリドン14.39gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0074】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上100℃で3分間加熱乾燥を行い、15.1μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この塗膜にi線縮小投影露光装置(キャノン(株)製PFA3000iw)を用い、レティクルを介し、100〜1100mJ/cm²の露光をした。次いでホットプレート上で100℃で2分間加熱を行い、次いで2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし140秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察より適正露光量は500mJ/cm²と判断された。現像後の膜厚は12.3μmであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃

(特 8) 01-194791 (P2001-194791A)

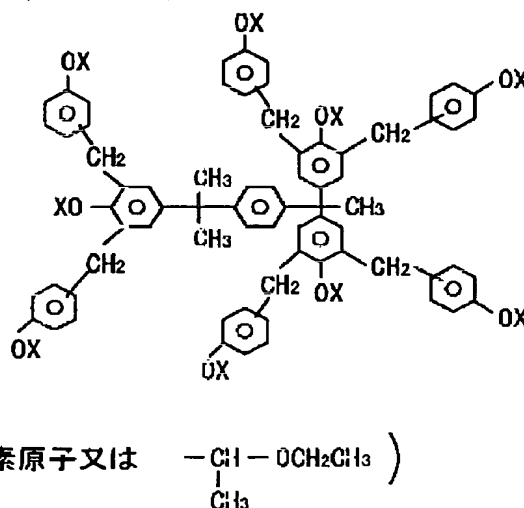
℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のパターンが得られた。

【0075】実施例4

ポリマI 10.00g、ジフェニルヨードニウム 8-アニリノナフタレン-1-スルホナート0.50g、次式の1-エトキシエチル基を酸分解性基に持つポリヒドロキシ化合物(α, α, α'-トリス(4-ヒドロキ

シフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンへの4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ付加体(4-ヒドロキシベンジル基の4-ヒドロキシフェニル基に付加する位置は、2及び6位)(1-エトキシエチル基の置換率0.30)2.00g

【化23】



をアーブチロラクトン14.39gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0076】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上95℃で3分間加熱乾燥を行い、16.3μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この塗膜にi線縮小投影露光装置(キャノン(株)製PFA3000iw)を用い、レティクルを介し、100~1100mJ/cm²の露光をした。次いで2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし400秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察より適正露光量は500mJ/cm²と判断された。現像後の膜厚は11.5μmであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のパターンが得られた。

【0077】実施例5

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸20.66g、N-メチルピロリドン117.06gを仕込み、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル18.08gを滴下し、1時間反応させて、4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸クロリドの溶液(ε)を得た。次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン111.34gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-

ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン27.84gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン24.05gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液(ε)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して重量平均分子量29,500のポリヒドロキシアミドを得た(以下、ポリマIVとする)。

【0078】ポリマIV 10.00g、ジフェニルヨードニウム 8-アニリノナフタレン-1-スルホナート0.50g、テトラヒドロピラニル基を酸分解性基に持つポリヒドロキシ化合物(α, α, α'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンへの4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ付加体(4-ヒドロキシベンジル基の4-ヒドロキシフェニル基に付加する位置は、2及び6位)(テトラヒドロピラニル基の置換率0.78)2.00gをN-メチルピロリドン14.39gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0079】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で2分間加熱乾燥を行い、15.6μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この塗膜にi線縮小投影露光装置(キャノン(株)製PFA3000iw)を用い、レティクルを介し、100~1100mJ/cm²の露光をした。次いでホットプレート上

(註 9) 01-194791 (P2001-194791A)

で110℃で2分間加熱を行い、次いで2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし120秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察より適正露光量は600mJ/cm²と判断された。現像後の膜厚は11.3μmであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリオキサゾール膜のパターンが得られた。

【0080】比較例1

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物24.82g、n-ブチルアルコール11.86g、トリエチルアミン0.40g、N-メチルピロリドン110.03gを仕込み、室温で24時間攪拌し反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル17.61gを滴下し、1時間反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルジクロリドの溶液(δ)を得た。

【0081】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン47.97gを仕込み、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.33g、3,5-ジアミノ安息香酸7.67gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルジクロリドの溶液(δ)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して重量平均分子量22,000のポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマVとする)。ポリマV 10.00g、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-ス

ルホニルクロリドを1/3.0のモル比で反応させた化合物2.0gをN-メチルピロリドン14.39gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧ろ過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0082】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上125℃で3分間加熱乾燥を行い、15.2μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この塗膜にi線縮小投影露光装置(キャノン製PFA3000iw)を用い、レティクルを介し、100~1100mJ/cm²の露光をした。次いで2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし140秒間パドル現像を行い、純水で洗浄したが、1100mJ/cm²でもパターンが完成しなかった。現像後の未露光部の膜厚は11.5μmであった。上記の実施例及び比較例から分かるように、本発明の実施例は露光感度が優れたが、比較例は感度が劣った。

【0083】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、露光感度が高く、厚い膜厚でも、パターンの形状の良好な、耐熱性に優れる膜を形成できる。また本発明のパターンの製造法によれば、解像度が高く、露光感度が高いので、厚い膜厚でも良好な形状のパターンが得られる。また、本発明の電子部品は、厚い膜厚でも良好な形状のパターンを持つ層間絶縁膜又は表面保護膜を有する信頼性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

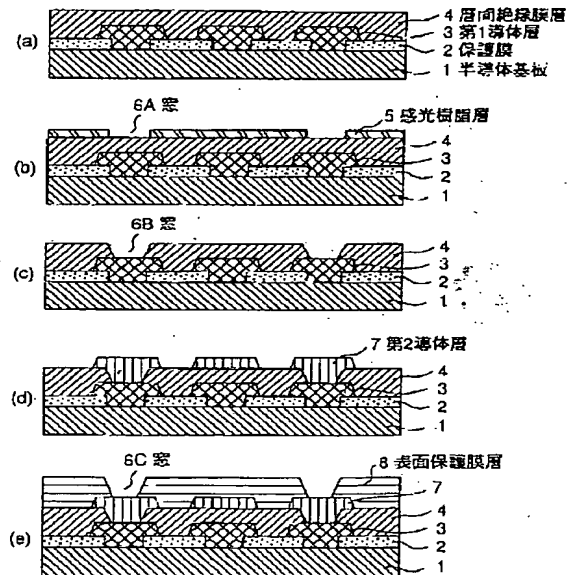
【符号の説明】

1…半導体基板、2…保護膜、3…第1導体層、4…層間絶縁膜層、5…感光樹脂層、6A、6B、6C…窓、7…第2導体層、8…表面保護膜層。

(20) 01-194791 (P2001-194791A)

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(参考)

(72)発明者 安斎 隆徳
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュボンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内(72)発明者 藤枝 永敏
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュボンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AA10 AB16 AB17
AC01 AD03 BE00 BE07 BE10
BG00 CB19 CB25 CB34 CB43
FA12 FA17 FA29
4J002 BC042 BC122 BG012 CD052
CL002 CM011 CM021 CM041
EB116 EJ016 EJ036 EJ056
EJ066 EL087 EN076 EQ036
EU186 EU216 EV046 EV216
EV236 EV246 EV296 FD146
FD202 FD207 GP03 HA05